

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-158455

⑪ Int.Cl.<sup>5</sup>C 23 C 14/06  
C 01 B 31/02  
C 23 C 14/32

識別記号

1 0 1 Z

庁内整理番号

8722-4K  
6345-4G  
8520-4K

⑬ 公開 平成3年(1991)7月8日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全11頁)

⑭ 発明の名称 非晶質炭素、その製造方法、および非晶質炭素被覆部材

⑮ 特 願 平1-296964

⑯ 出 願 平1(1989)11月15日

⑰ 発 明 者 中 村 収 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号 出光石油化学株式会社内

⑱ 出 願 人 出光石油化学株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

⑲ 代 理 人 弁理士 福村 直樹

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

非晶質炭素、その製造方法、および非晶質炭素被覆部材

## 2. 特許請求の範囲

(1) 水素含有量が2～20原子%であり、かつ熱膨張係数が $3.0 \times 10^{-6}$ ～ $3.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ であることを特徴とする非晶質炭素。

(2) イオン化した炭素源ガスのイオンを加速電圧により加速して基材に衝突させ、基材上に非晶質炭素を析出させることを特徴とする非晶質炭素の製造方法。

(3) 基材に、請求項1に記載の非晶質炭素を被覆したことを特徴とする非晶質炭素被覆部材。

(4) 前記基材が炭化タングステン系超硬合金である前記請求項3に記載の非晶質炭素被覆部材。

(5) 炭化タングステン系超硬合金と非晶質炭素との界面から該非晶質炭素の方向に0.1 μmまで

の深さにおける全タングステン原子と全炭素原子との合計量に対する全コバルト原子の含有割合が、5モル%以下である請求項4記載の非晶質炭素被覆部材。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、非晶質炭素、非晶質炭素の製造方法、および非晶質炭素被覆部材に関する。

〔従来技術と発明が解決しようとする課題〕

従来、ダイヤモンド切削工具等のダイヤモンド工具は、超硬合金や高硬度の金属類やセラミック類等の母材の面上に、焼結ダイヤモンドや単結晶ダイヤモンドをろう付け等により接着形成してなる。

もっとも、焼結ダイヤモンドや単結晶ダイヤモンドを表面層に設けた切削工具であって、表面が複雑な形状をしているチップは、未だ存在しない。というのは、ダイヤモンド自体が難加工性物質であるからである。

これに対して、近年、CVD法やPVD法など

の気相法ダイヤモンド合成技術を用いて、超硬合金や高硬度の金属類やセラミック類等からなる母材や部品の表面にダイヤモンド膜を析出させ、これをそのまま工具チップや耐摩耗性部品等とするダイヤモンド被覆部材の製造が検討されている。

中でも、WC-Co系の超硬合金にプラズマCVD法等によりダイヤモンド膜を形成し、切削工具等として利用しようとする試みが数多くなされてきた(特開昭63-100182号公報など参照)。

しかしながら、これらの従来のダイヤモンド被覆部材においても、超硬合金とダイヤモンド膜との密着性が依然として悪く、切削チップ等としての十分な耐久性が得られない。たとえば、WC-Co系超硬合金母材にプラズマCVD法でダイヤモンド膜を形成してなる被覆部材について、スクラッチ試験により密着性を評価したところ、クリティカルロードで高々15N程度の低い値しか得られず、これをチップとしてケイ素含有アルミニウム(Si 12%)を切削したところ、ダイヤモンド膜

が剝離し使用不可能であった。

ところで、このように超硬合金とダイヤモンド膜との密着性が悪い主たる理由は、それらの熱膨張係数の違いが大きく、そのため両者の間で大きな熱収縮応力が生じるからであると考えられ。

そこで、この熱収縮応力をできるだけ緩和し、密着性を向上させようとする試みとして、超硬合金とダイヤモンド膜層との間に中間層を形成する技術も数多く提案されてきた。例えば、特開昭58-126972号公報には、超硬合金の表面に先ずIVa、Va、VIa族金属の炭化物、窒化物、ホウ化物および酸化物から選ばれた一種以上よりなる中間層を形成し、その後該中間層の上にダイヤモンド膜を形成してなるダイヤモンド膜付き超硬合金が記載されている。

しかしながら、この場合、密着性を十分に向上させるためには、基材とダイヤモンド膜の双方に対して密着性を十分に満足する中間層を形成する必要があるため、その製造は容易ではなく、一般に複雑な製造工程が必要である。

そこで、比較的最近、WC-Co系超硬合金に代えて前記ダイヤモンド膜に熱膨張係数が近い窒化けい素系セラミック等のセラミック類からなる切削工具母材にダイヤモンド膜を形成し、これをそのまま切削チップとするダイヤモンド被覆切削工具が提案されている。

しかし、この場合、切削工具等の超硬工具の母材としてセラミック類を使用すると、超硬工具の靱性が低くなるなどの新たな問題点が生じる。

以上の点に鑑みると、もし、従来のダイヤモンド膜に代えて適当な熱膨張係数を有する新しいタイプのダイヤモンド膜を得ることができれば、強度や靱性等の特性に優れた、WC-Co系超硬合金等の炭化タングステン系超硬合金に、中間層を介することなくそのような新タイプのダイヤモンド膜を、直接に密着性よく形成させることができ、切削工具やドリル等の超硬工具などの長寿命化を図ることができると期待される。

しかしながら、従来、そのような超硬合金に対して高い密着性を有するダイヤモンド膜は知られ

ていない。

本発明は、上記の事情に鑑みてなされたものである。

本発明の目的の一つは、密着性の良好な膜として超硬合金の表面に直接に形成することのできる非晶質炭素を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、前記非晶質炭素を製造する方法を提供することにある。さらには、前記非晶質炭素を使用して得られる非晶質炭素被覆部材を提供することにある。

#### [課題を解決するための手段]

前記目的を達成するための本発明は、水素含有量が2~20原子%であり、かつ熱膨張係数が $3.0 \times 10^{-6} \sim 3.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ であることを特徴とする非晶質炭素であり、

イオン化した炭素源ガスのイオンを加速電圧により加速して基材に衝突させ、基材上に非晶質炭素を析出させることを特徴とする非晶質炭素の製造方法であり、

基材に、水素含有量が2~20原子%であり、か

熱膨張係数が  $3.0 \times 10^{-6} \sim 3.0 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$  である非晶質炭素を被覆したことを特徴とする非晶質炭素被覆部材であり、

前記非晶質炭素被覆部材においては、前記基材が炭化タングステン系超硬合金であるのが好ましく、

前記非晶質炭素被覆部材においては、炭化タングステン系超硬合金と非晶質炭素との界面から該非晶質炭素の方向に  $0.1 \mu\text{m}$  までの深さにおける全タングステン原子と全炭素原子との合計量に対する全コバルト原子の含有割合が、5モル%以下であるのが好ましい。

本発明で言う非晶質炭素は、ラマンスペクトルにより容易に同定することができる。すなわち、ラマンスペクトル分析により、非晶質状の炭素を示す  $1,400 \text{ cm}^{-1} \sim 1,600 \text{ cm}^{-1}$  付近に幅広いピークを有することにより本発明で言う非晶質炭素を特長づけることができる。なお、この非晶質炭素においては、本発明の目的を阻害しない限り、そ

水素含有量が5～10原子%の範囲内にあるのが好ましく、一方、熱膨張係数が  $4.6 \times 10^{-6} \sim 5.6 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$  の範囲内にあるのが好ましく、また基材として鉄系金属を使用するときには、水素含有量が5～10原子%の範囲内にあるのが好ましく、一方、熱膨張係数が  $7.0 \times 10^{-6} \sim 1.4 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$  の範囲内にあるのが好ましい。

ここで、水素含有量は、赤外分光スペクトルにおける  $3,000 \text{ cm}^{-1}$  付近の積分吸収強度により算出する簡便な方法により決定することができる【参照：Y. Tawada, JARECT, vol.6, Amorphous Semiconductor Technologies & Devices (1983)】。

すなわち、波数  $\nu \text{ cm}^{-1}$  における吸収係数  $\alpha$  ( $\nu$ ) から、水素含有量  $N_H$  は次式

$$N_H = \frac{1}{B} \int \frac{\alpha(\nu) d\nu}{\nu}$$

で与えられる。ここで、 $B$  は  $\text{a-SiC-H}$  の研究から、 $B = 1 \times 10^{-21} \text{ cm}^{-1}$  と仮定すること。また、積分は  $3,000 \text{ cm}^{-1}$  付近の共鳴吸収の狭

の一部にダイヤモンドあるいはダイヤモンド状炭素が混入していても良い。

そして、本発明で重要なことは、その非晶質炭素は、前記特定の水素含有量および熱膨張係数を有することである。

ここで、その熱膨張係数が上記の範囲内にあっても、水素含有量が2原子%未満であるとグラファイト化が進み軟質な膜が形成され、一方、20原子%を超えると得られる膜は高分子化するとともに軟質になり、また、たとえ水素含有量が2～20原子%の範囲内にあっても、熱膨張係数が  $3.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  で未満であると、母材である基材との密着性が悪くなり、一方、 $3.0 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$  を超えると、上記と同様に密着性が悪くなり、本発明の目的を達成することができない。

なお、水素含有量および熱膨張係数が上記の範囲内にある非晶質炭素の中でも、基材として炭化タングステン系超硬合金、特にWC-Co系超硬合金を使用するときには、基材との密着性等をさらに一層改善することができるという点からすると、

れる全域で行なう。

本発明における前記非晶質炭素は、その製造方法としては特に制限はないが、通常は炭素源ガスを適当な手段で励起し、基材面上に析出させる方法、好ましくは後述の本発明の方法によって製造される。

析出させる基材の種類には、特に制限がなく、どのような基材を用いてもよい。

この場合、非晶質炭素は、基材上に形成させた状態で利用してもよく、あるいはこれを基材からはがしたり、けずり取るなどして基材のない状態で利用することも可能である。もっとも、切削工具やドリル等の超硬工具などの母材として好適な性能を有する炭化タングステン系超硬合金や鉄系金属等に対してもこの非晶質炭素膜は高い密着性を示すので、基材として炭化タングステン系超硬合金あるいは鉄系金属を用い、前記基材上に形成させた状態で利用するのが良い。

それ故、本発明の非晶質炭素被覆部材においては、前記基材として炭化タングステン系超硬合金

および鉄系金属等を使用し、前記基材の所望の面上に前記非晶質炭素を膜状に設ける。

前記炭化タングステン系超硬合金としては、各種のものが使用可能であるが、中でもWC-Co系超硬合金などが好ましく、特にCo含有量が5重量%以下であるWC-Co系超硬合金が好ましい。

どのような種類のWC-Co系超硬合金を使用するかは、使用目的等に応じて適宜に選択すればよい。

前記鉄系金属としては、たとえば、工具に使用される炭素鋼であって、記号SK1~7で示されるもの、工具等に使用される合金鋼であって、記号SKS、SKD、SKH、SKTで示される各種のものを挙げることができる。

どのような種類の鉄系金属を使用するかは、使用目的等に応じて適宜に選択すればよい。

使用する基材の形状としては、特に制限がなく、どのような形状であっても良い。すなわち、非晶質炭素膜を設けようとする基材は、切削工具やドリル等の超硬工具、磨動部品等の母材として

ることが好ましい。上記の特定の界面付近組成を有するものは、特に密着性が優れており、非晶質炭素膜の剥離も生じにくく、切削工具やドリル等の超硬工具や磨動部品等として用いたときに、より一層の耐久性および寿命等の改善効果を得ることができる。

なお、一般にCoを含有する炭化タングステン系超硬合金を基材とし、これに従来のプラズマCVD法等のCVD法などの気相合成法によりダイヤモンド状炭素膜を形成させると、前記したように界面付近にCoが析出し、もういっ層が生成しやすいという重大な問題がある。また、Co含量が多くなると基材の熱膨張係数が大きくなり、ダイヤモンド状炭素膜との熱膨張係数の差が広がり、その結果、熱収縮応力が増加し、ダイヤモンド状炭素膜の密着性が低下する。つまり、界面付近のCo含有量が多くなるほど、一般に密着性は低下する。

このような点から、基材として炭化タングステン系超硬合金を使用するときには、界面付近のCo

成形されていてもよく、あるいは特定の形状に成形加工されていなくてもよい。

本発明の非晶質炭素被覆部材における、非晶質炭素膜の厚みとしては、特に制限はないが、通常1~10 $\mu$ m、好ましくは3~8 $\mu$ mである。

この膜厚が薄すぎると、耐摩耗性の向上が不十分になったり、切削工具やドリル等の超硬工具などとしての性能が十分に発揮できないことがある。一方、あまり厚すぎると、膜の剥離が生じやすくなり、寿命が低下することがある。

本発明の非晶質炭素被覆部材は、前記非晶質炭素膜と使用した基材との界面付近に基材自体のそれとは異なる金属炭化物もしくはその組成物からなる界面層が形成されていてもよい。この界面付近の組成については、特に制限はないのであるが、炭化タングステン系超硬合金と非晶質炭素との界面から前記非晶質炭素の方向に0.1 $\mu$ mまでの深さにおける全タングステン原子と全炭素原子との合計量に対する全コバルト原子の含有割合が、5モル%以下、好ましくは3モル%以下であ

含量を5モル%以下に制限して、前記非晶質炭素を形成するのが好ましい。

本発明の非晶質炭素は本発明の方法によって好適に製造することができる。この方法によれば、基材として炭化タングステン系超硬合金あるいは鉄系金属を選択することにより、本発明の非晶質炭素被覆部材を容易に製造することができる。

なお、この方法における非晶質炭素膜の合成手法は、炭化タングステン系超硬合金あるいは鉄系金属以外の他の基材の場合についても好適に応用することができる。

以下に、本発明の方法について図面を参照しながら詳細に説明する。

第1図は、本発明の非晶質炭素被覆部材の製造方法において好適に使用することができる非晶質炭素合成装置の構成の一例を示す概念図である。

第1図に示すように、非晶質炭素合成装置1において、非晶質炭素を基材8の面上に形成し、非晶質炭素被覆部材を製造する場合、炭素源ガスをガス導入口3から供給し、導入した炭素源ガスの

少なくとも一部をフィラメント（カソード）5により加熱・励起して、さらにフィラメント（カソード）5、アノード6にてプラズマを発生させて生成した炭素含有陽イオンをトリオード7にさらに基材8に向けて加速して基材8の表面に導き、基材8の所定の面上に $sp^3$ 軌道のC-Hを含有する形で炭素を析出させて、非晶質炭素膜を形成させる。

なお、その際、重要な点のひとつは、基材8の非晶質炭素を形成する予定の面の近傍に、第3の電極であるトリオード7を配設しておき、前記トリオード7に負の電位を印加し、同時に負の電位を印加した基材8に高周波を付加しつつ前記非晶質炭素の形成を行う点である。

この負の電位を印加したトリオード7の働きにより、アノード6を通過した炭素含有陽イオンはさらに大幅に加速され、基材8に打ち込まれるように衝突し、その結果、前記したように一部の炭素が基材8の深くまで侵入し、Coの析出（界面付近への濃縮）を防止することができ、前記7層の

生成を抑制することができる。

また、負の電位を印加した基材8に高周波を付加することにより前記したように非晶質炭素の膜厚を十分に増加させることができる。

なお、第1図の例では、トリオード7への負の電位の印加は、第1直流電圧11によってなされ、一方、基材8への負のバイアス電位の印加は第2直流電圧10により、および高周波の付加は高周波電圧9によりなされる。

前記炭素源ガスは、少なくとも炭素と水素とを含有するのであれば単独ガスであっても混合ガスであってもよい。

具体的には、通常は、分子中にCとHを有する炭素源ガスが好適であり、場合により炭素源ガスと水素ガスとの混合ガスを使用してもよい。

また、所望により、前記炭素源ガスとともに、アルゴン等の不活性ガスなどを希釈ガスもしくはキャリアーガスとして用いることもできる。

前記炭素源ガスとしては、各種炭化水素、含ハロゲン化合物、含酸素化合物、含窒素化合物等の

ガスを使用することができる。これらの中でも、C-H結合を有するのが好ましく、特に炭化水素が好ましい。

前記炭化水素としては、例えばメタン、エタン、プロパン、ブタン等のパラフィン系炭化水素；エチレン、プロピレン、ブチレン等のオレフィン系炭化水素；アセチレン、アリレン等のアセチレン系炭化水素；ブタジエン等のジオレフィン系炭化水素；シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素；シクロブタジエン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、アントラセン等の芳香族炭化水素などを挙げることができる。

前記含ハロゲン化合物としては、たとえば、四フッ化炭素、四塩化炭素のようなハロゲン化メタン、ヘキサフルオロエタン、テトラフルオロエチレンのようなハロゲン化エタン、ハロゲン化ベンゼン等の含ハロゲン化炭化水素等を挙げることができる。

ここで、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩

素原子、臭素原子等を挙げることができる。中でもフッ素原子などが好ましい。

前記含酸素化合物としては、例えばアセトン、ジエチルケトン、ベンゾフェノン等のケトン類；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類；メチルエーテル、エチルエーテル、エチルメチルエーテル、メチルプロピルエーテル、エチルプロピルエーテル、フェノールエーテル、アセタール、環式エーテル（ジオキサン、エチレンオキシド等）のエーテル類；アセトン、ピナコリン、メチルオキシド、芳香族ケトン（アセトフェノン、ベンゾフェノン等）、ジケトン、環式ケトン等のケトン類；ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、コハク酸、酪酸、シュウ酸、酒石酸、ステアリン酸等の有機酸類；酢酸メチル、酢酸エチル等の酸エステル類；エチレングリコール、ジエチレングリコール等の二価アルコール類等を挙げることができる。

前記含窒素化合物としては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミンなどのアミン類等を用いることができる。

また、前記炭化水素ガスとして、単体ではないが、消防法に規定される第4類危険物：ガソリンなどの第1石油類、ケロシン、テレピン油、しょう油、松根油などの第2石油類、重油などの第3石油類、ギヤー油、シリンダー油などの第4石油類などのガスをも使用することができる。

上記各種の炭素類ガスの中でも、常温で気体または蒸気圧の高い化合物、たとえばメタン、エタン、プロパン等のパラフィン系炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、アントラセンなどの芳香族炭化水素、あるいはアセトン、エチルメチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール等のアルコール類などを好適に使用することができる。

これらの中でも、特にベンゼンなどのイオン化しやすい化合物が特に好適にある。

なお、これらは一種単独で使用してもよいし、

二種以上を併用してもよい。

前記炭素類ガスとしては、そのほか、たとえば、一酸化炭素、二酸化炭素等も使用することができる。

なお、これらは一種単独で使用してもよいし、二種以上を混合ガス等として併用してもよい。

前記炭素類ガスは、上記のカソード5により励起・イオン化され炭素含有陽イオン（たとえば、 $C_6H_6^+$  など）となり、上記したようにトリオード7により加速され、その一部もしくは大部分は基材8上に非晶質炭素の少なくとも炭素成分となって析出する。

一方、前記炭素類ガス中の水素は、炭素含有陽イオンに結合した状態で、あるいは別途に基材8の面に到達し、反応してその一部は非晶質炭素の水素成分として取り込まれる。

前記非晶質炭素を形成するに際してのガス圧としては、通常  $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-4}$  Torr とするのが好適である。

前記基材に印加する電圧としては、前記カソ-

ド5の電位を基準（0 V）として通常 -100 ~ -3,000 V にするのが良い。

この電圧の絶対値があまり小さすぎると、ダイヤモンド状炭素膜等の非晶質炭素膜の厚みを十分に大きくすることができないことがある。

前記アノード6に印加する電圧は、前記カソード5の電位を基準（0 V）として、通常 -30 ~ -200 V に設定するのが適当である。

前記カソード5における電流は、通常 5 ~ 50 A にするのが良い。

前記基材8に付加する高周波の出力としては、通常 50 ~ 900 W にするのが適当である。この出力があまり小さすぎると、ダイヤモンド状炭素膜等の非晶質炭素膜の厚みを十分に大きくすることができないことがある。

前記原料ガスの流量としては、通常 20 ~ 100 S C C M に設定するのが良い。

前記アルゴン等のキャリアーガスを使用する場合、その流量としては、通常 20 ~ 500 S C C M にするのが良い。

基材8の温度としては、通常、室温 ~ 400 °C、好ましくは室温 ~ 200 °C の範囲に設定するのが良い。

以上のようにして非晶質炭素および本発明の非晶質炭素被覆部材をはじめとする前記非晶質炭素により被覆された各種の部材を好適に製造することができる。

以上のようにして製造される非晶質炭素は、少なくとも前記特定の水素含有量および熱膨張係数を有することから、従来になく新しいタイプの非晶質炭素である。

また、基材として前記炭化タングステン系超硬合金あるいは鉄系金属等を用いて得られた本発明の非晶質炭素被覆部材は、非晶質炭素と基材との密着性に優れると言う特性を有している。したがって、この非晶質炭素被覆部材は、たとえば、切削工具や切削チップやドリル刃先等の超硬工具、耐摩耗性部品、潤滑部品等の硬度や耐摩耗性等が要求される各種の部材として用いられる。そしてそのよう各種部材は、その耐久性や使用壽命

等の性能が著しく改善される。

#### 【実施例】

次に、本発明を実施例および比較例によってさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### （実施例 1）

第 1 図に示す非晶質炭素合成装置により、原料ガスとしてベンゼン、キャリアーガスとしてアルゴン、基材として炭化タングステン系超硬合金（WC-Co 系超硬チップ）を用いて、以下の条件の下に、前記基材上に非晶質炭素膜を形成した。

ガス圧・・・・・・ $1 \times 10^{-3}$  Torr

カソード電流・・・・・・18 A

アノード電圧・・・・・・100 V

トリオード電圧・・・・・・-600 V

高周波出力・・・・・・300 W

基板電圧・・・・・・-1,100 V

得られた膜が非晶質炭素であることはラマンスペクトルにおける  $1,400 \text{ cm}^{-1} \sim 1,600 \text{ cm}^{-1}$

ける S i C : H より算出された値であり、 $1 \times 10^{-21} \text{ cm}^{-1}$  である。）

により積分することにより求められる。

第 2 図は、上記の方法で得た修正赤外線吸収スペクトルのチャートであり、上記の水素含有量は、このスペクトルのピークの上記による積分によって算出した。

また、前記 Co 含有量は、E S C A 等により評価した。

次に、前記のようにして得られた非晶質炭素膜被覆部材を、切削チップとして用い、以下の条件設定の下に切削試験を行った。

被切削材・・・・・・Al-Si (Si 12%)

切削速度・・・・・・400 m/min

送り・・・・・・0.1 mm/rev

切り込み・・・・・・0.25 mm

その結果、逃げ面摩耗 0.3mm までの切削距離は、25,000 m であり、表面の粗さ ( $R_a$ ) は 0.8  $\mu\text{m}$  であり、また別の表面粗さ ( $R_{ms}$ ) は 1.0  $\mu\text{m}$  と良好であった。

により確認された。そして、このダイヤモンド炭素膜の膜厚は約 3  $\mu\text{m}$  で、その水素含有量は約 8 原子%、熱膨張係数は  $5.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  であった。また、界面付近の Co 含有量は、0 モル%で、 $\gamma$  層の生成は全く認められなかった。

なお、非晶質炭素膜中の水素含有量の評価は、その赤外線吸収スペクトルから、以下のようにして評価した。

#### 水素含有量測定法

試料の赤外線吸収スペクトルを測定し、ベースラインを引き、その透過率 T から、一般的な関係 ( $T = T_0 \exp[-\alpha d]$ 、ただし、T は試料の透過率、 $T_0$  は非晶質炭素を有しない試料の透過率、 $\alpha$  は吸収係数、d は試料の厚み) から各波数  $\omega$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) における吸収係数  $\alpha(\omega)$  を求め、第 2 図に示すような波数  $\omega$  と吸収係数  $\alpha$  を各軸とする修正赤外線スペクトルチャートを得て、このスペクトルのピークを次式

$$C_H = (1/B) \int [\alpha(\omega)/\omega] d\omega$$

(但し、式中の B は、アモルファスシリコンにお

#### （比較例 2）

前記実施例 1 における非晶質炭素膜被覆部材に代えて、上記の非晶質炭素膜被覆を行っていない超硬チップ、従来の TiN 被覆チップを用いて、前記実施例 1 と同様にして切削試験を行ったところ、前記切削距離は、それぞれ、1,500 m および 3,000 m であった。

実施例 1 の非晶質炭素膜被覆部材の寿命は、上記の超硬チップの約 6 倍であり、この比較例 1 における TiN 被覆チップの約 2 倍と評価された。

#### （実施例 2）

超硬チップに代えて、超硬マイクロドリル（直径 0.5mm）母材を基材にして用いた以外は実施例 1 と同様にして非晶質炭素膜被覆を行った。

得られた非晶質炭素膜被覆マイクロドリル（非晶質炭素膜厚約 3  $\mu\text{m}$ ）を用いて、プリント基材（厚さ 1.6mm）3 枚を繰り返しショットし、バリが発生した時までのショット回数により寿命を評価した。

その結果、この実施例で得られた非晶質炭素膜

被覆マイクロドリルでは、バリの発生までのショット回数は、34,000ショットであり、著しく長い寿命を示した。

#### (比較例2)

市販の超硬マイクロドリルおよび市販のTiN被覆マイクロドリルを用いて、前記実施例2と同様にして寿命の評価を行ったところ、バリの発生までのショット回数は、それぞれ、7,500ショットおよび15,000ショットであった。

すなわち、実施例2にかかる非晶質炭素被覆マイクロドリルの寿命は、上記市販の超硬マイクロドリルの約4.5倍であり、TiN被覆マイクロドリルの約2.3倍である。

#### (比較例3)

従来の並行平板型のプラズマCVD法により、原料ガスとしてメタン(20secM)と水素(50secM)の混合ガスを用い、基材として実施例1で用いていたのと同じ超硬チップを用い、圧力0.1 Torr、RFパワー300 Wの条件の下に、前記基材上に非晶質炭素膜を形成した。

ガス圧力・・・・・・ $4.5 \times 10^{-4}$  Torr

カソード電流・・・・・・19 A

アノード電圧・・・・・・110 V

トリオード電圧・・・・・・-600 V

高周波出力・・・・・・350 W

基板電圧・・・・・・-1,000 V

得られた膜が非晶質炭素膜であることが、ラマンスペクトルにより確認された。そして、非晶質炭素膜は、約2  $\mu$ mで、その水素含有量は5原子%、熱膨張係数は $7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であった。

第3図に非晶質炭素膜コーティングドリルとコーティングなしのドリルとの評価比較を示す。この評価においては、エポキシ樹脂を主体にするCFRPをドリルで穴あけ加工したときの穴あけ回數(ショット数)と摩耗幅との関係調べた。

#### [発明の効果]

本発明によると、超硬合金上に密着性よく形成することのできる非晶質炭素およびその製造方法を提供することができ、

得られた非晶質炭素膜の膜厚は約3  $\mu$ mで、その水素含有量は約25原子%、熱膨張係数は $2.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であった。また、界面付近には、 $\text{Co}_3\text{W}_2\text{C}$ ( $\eta$ 層)が約0.1  $\mu$ mに渡って生成しており、ESCAによる測定の結果、界面付近0.1  $\mu$ mの範囲内におけるCoの含有量は10原子%であることがわかった。

上記の非晶質炭素被覆超硬チップについて、スクラッチ試験により密着性を評価したところ、クリティカルロードは10Nであった。

また、上記の非晶質炭素被覆超硬チップを用いて、実施例1と同様にして切削試験を行ったところ、切削時間10秒で非晶質炭素膜が剝離し、使用不能になった。

#### (実施例3)

実施例1と同様にして、非晶質炭素合成装置により、原料ガスとしてベンゼン、キャリアーガスとしてアルゴン、基材として鉄系金属(SKH51型)ドリルを用いて、以下の条件の下に、前記基材上に非晶質炭素膜を形成した。

また、超硬工具等の母材として好適な超硬合金上に密着性に優れた非晶質炭素膜等の非晶質炭素皮膜を有し、耐摩耗性、耐久性等に優れ、切削工具やドリル等の超硬工具、摺動部品等として用いたときに寿命を大幅に延長することができるなどの優れた利点を有する非晶質炭素被覆部材を提供することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図の非晶質炭素および非晶質炭素被覆部材を製造するために使用される非晶質炭素膜等の非晶質炭素の合成装置の構成の一例を表す概念図である。

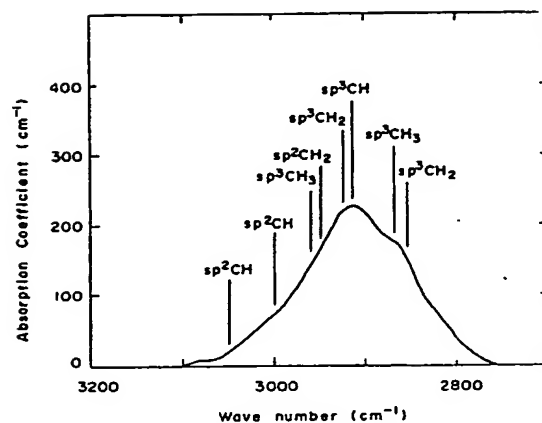
第2図は、本発明の非晶質炭素のうち典型的な非晶質炭素の赤外線吸収スペクトルの一例を示すチャートである。

第3図は、実施例3の結果を示すグラフである。

1・・・非晶質炭素合成装置、2・・・反応容器、3・・・原料ガス導入口、4・・・排気口、



第2図



5・・・カソード、6・・・アノード、7・・・トリオード、8・・・基板、9・・・高周波電圧、10および11・・・直流電圧。

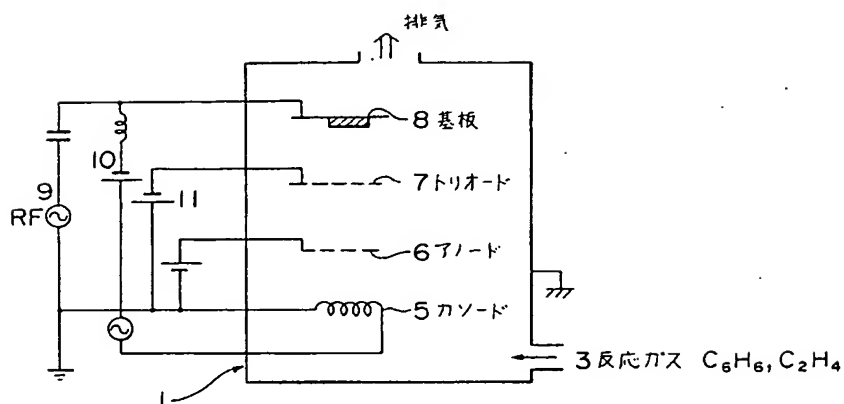
第2図の横軸は、波数 $\omega$  ( $\text{cm}^{-1}$ )を示し、縦軸は、吸収係数 $\alpha$  ( $\text{cm}^{-1}$ )を示し、図中の記号は、吸収グループの帰属を表す。

特許出願人 出光石油化学株式会社

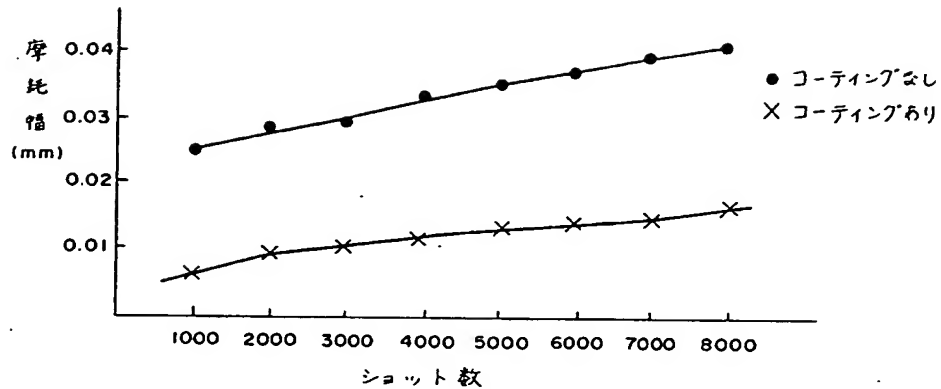
代理人 弁理士 堀村 直樹



第1図



第 3 図



手 続 補 正 書

平成2年1月1日

特許庁長官 殿

1 事件の表示

平成1年特許願第296964号

2 発明の名称

非晶質炭素、その製造方法、および非晶質炭素被覆部材

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号

名称 出光石油化学株式会社

代表者 本郷 睦

4 代理人

住所 東京都新宿区西新宿七丁目18番20号

日生ビル6階

電話03-361-2738

氏名 弁理士(8759) 福村直樹

5 補正命令の日付 発送日: なし (自発)

6 補正の対象 明細書の「特許請求の範囲」の欄および「発明の詳細な説明」の欄

7 補正の内容

(1) 明細書の「特許請求の範囲」を別紙のとおりに補正する。

(2) 明細書の第4ページ第5行に記載の「考えられ。」を「考えられる。」に補正する。

(3) 明細書の第5ページ第12行、第5ページ第15行、第5ページ最下行にそれぞれ記載の「ダイヤモンド膜」を、それぞれ「硬質炭素膜」に補正する。

(4) 明細書の第6ページ第13行、第6ページ最下行、第8ページ第7行、第8ページ第9行、第8ページ第11行、第9ページ第5行、第24ページ第3行、第28ページ第2行、第28ページ第6行および第29ページ第9行にそれぞれ記載の「原子」を、それぞれ「atom」に補正する。

(5) 明細書の第7ページ第10行および第12ページ下から3行目にそれぞれ記載の「タングステン」を、それぞれ「コバルト」に補正する。

(6) 明細書の第19ページ下から第6行目に記載の「エチルメチル」を「メチルエチル」に補正

する。

(7) 明細書の第21ページ第3行～第4行、第21ページ第13行～第14行にそれぞれ記載の「ダイヤモンド状炭素膜等の」を、それぞれ削除する。

(8) 明細書の第21ページ下から第7行目に記載の「膜の厚み」を「の含有割合」に補正する。

(9) 明細書の第22ページ第10行に記載の「を有することら、」を「を有することから、」に補正する。

(10) 明細書の第22ページ最下行に記載の「してそのよう各種部材は、」を「してそのような各種部材は、」に補正する。

(11) 明細書の第24ページ第1行に記載の「ダイヤモンド状」を「非晶質」に補正する。

(12) 明細書の第26ページ第9行に記載の「約6倍」を「約16倍」に補正する。

(13) 明細書の第26ページ第10行に記載の「約2倍」を「約8倍」に補正する。

以 上

5モル％以下である請求項4に記載の非晶質炭素被覆部材。」

「特許請求の範囲」を下記のとおり補正する。

# 記

『(1) 水素含有量が2～20 atom %であり、かつ熱膨張係数が $1.0 \times 10^{-6}$  ～  $1.0 \times 10^{-5}$  /℃であることを特徴とする非晶質炭素。

(2) イオン化した炭素源ガスのイオンを加速電圧により加速して基材に衝突させ、基材上に非晶質炭素を析出させることを特徴とする非晶質炭素の製造方法。

(3) 基材に、請求項1に記載の非晶質炭素を被覆したことを特徴とする非晶質炭素被覆部材。

(4) 前記基材が炭化タングステン系超硬合金である前記請求項3に記載の非晶質炭素被覆部材。

(5) 炭化タングステン系超硬合金と非晶質炭素との界面から該非晶質炭素の方向に0.1  $\mu\text{m}$ までの深さにおける全コバルト原子と全炭素原子との合計量に対する全コバルト原子の含有割合が、